

技術解説

原理原則に迫る現象解析- 3 : 腐食基盤技術

Approaches for Fundamental Principles 3: Basic Research of Corrosion

金子 道 郎*
Michio KANEKO

1. はじめに

腐食反応は化学反応，狭義には電気化学反応であり，その基礎は電気化学である。また，腐食挙動には金属の成分，組織が影響することから金属学も腐食科学を支える基礎分野となる。更に腐食現象は環境と材料の界面反応であり，各種の表面分析が極めて重要なものとなる。以上の観点に基づき新日本製鐵の耐食合金開発および利用技術開発を支える腐食基盤技術について低合金耐食鋼，ステンレス鋼およびチタンを例に工学的研究の立場から述べる。

2. 低合金耐食鋼の開発を支える基盤技術

1930年代に U. S. Steel 社によって鋼に 1 重量%以下の極少量の Cu 等の合金元素を添加することで，大気環境中での腐食速度を大幅に低減する耐候性鋼が発見された。これは極めて画期的な発見であるが，この段階ではその特性発現機構は明らかではなく，鋼に各種の合金元素を添加した多数の試験片を暴露試験した結果，得られたものである。

その後の表面解析技術の進歩に伴い耐候性鋼では大気環境中での曝露期間と共に鋼表面に保護性の高いさび層(安定さび)が形成されて腐食速度が大幅に低減することが解明され，耐候性鋼の基盤技術が構築された。

また一方で，飛来海塩粒子の多い地域では通常の耐候性鋼では Cl⁻がさび層を透過し鋼材表面を低 pH 化することによって安定さびが形成されることが判明した。新日本製鐵では，さび層のイオン交換機能を制御することによって海塩中に含まれる Na を選択的に透過させて鋼材表面での低 pH 化を抑制する技術原理を基に，Ni 添加したニッケル系高耐候性鋼を開発した^{1,2)}。図 1 に暴露試験後のニッケル系高耐候性鋼の界面分析結果を示す。地鉄界面に Na が濃化し，Cl⁻はさび層の上に存在しており，上記技術原理を証明した結果となっていることが分かる。更に，湿潤環境でのその場観察を可能とする高度解析技術により，そ

の耐食性発現メカニズムを解明することに成功した³⁾。

耐候性鋼が適用される主要分野は橋梁である。社会資本公共構造物である橋梁に求められる耐久寿命は100年である。このような長寿命の構造物では，LCC ミニマム化が極めて重要である。当社では耐候性鋼の寿命推定技術，安定さびの定量評価，補修技術といった工学的に不可欠な基盤技術開発を行い，橋梁分野での LCC ミニマム化に大きな貢献を果たしている。

上述の耐候性鋼はさびをもつてさびを制するユニークな耐食鋼材であるが，Cu を添加した耐候性鋼がボイラープラントの排煙系統などの酸露点腐食に対して普通鋼よりも耐食性があることが米国で見いだされた⁴⁾。この発見に基づいて我が国では耐酸露点用耐食鋼の開発が精力的に実施された。かかる開発を通じて当社は Cu と Sb を複合添加した耐硫酸露点用耐食鋼 (S-TEN1 鋼) を開発した。更に近年，耐硫酸性に加えて耐塩酸性を飛躍的に向上させた新 S-TEN1 鋼を開発した⁵⁾。耐酸露点鋼開発を支えた基盤技術は前述の表面分析技術とポテンシostat である。ポテンシostat によって腐食反応解析に有用なアノード反応およびカソード反応に及ぼす添加合金元素の影響を迅速かつ定量的に測定することができ，耐酸露点耐食鋼の耐

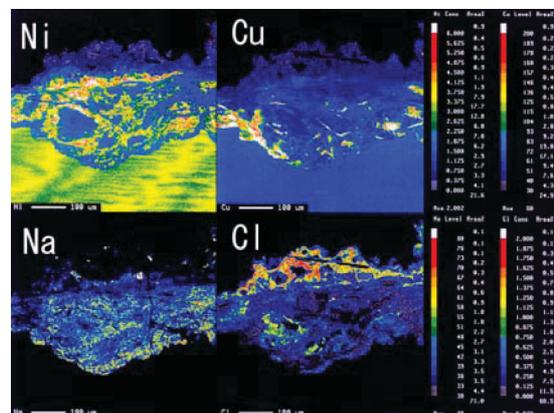


図 1 9 年曝露した 3%Ni 鋼断面の CMA (コンピューター制御 X 線マイクロアナライザー) 分析結果

* 鉄鋼研究所 厚板・鋼管・形鋼研究部 主幹研究員 工博 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

食性向上機構の現象論的理解や解明が格段に進歩した。ただし、更なる機構解明には腐食溶液／鋼材界面での皮膜組成、構造及び腐食界面近傍の溶出イオンの存在状態などの同定が不可欠であると考えている。

低合金耐食鋼開発の最後の例として第1章で述べた原油タンカーの原油槽底板用耐食鋼の開発を支えた基盤技術について述べる。1990年代、原油タンカー底板に原因不明の最大深さ10mmにも及ぶ食孔が1タンク当たり最大千数百個という膨大な頻度で発生、穴空き海洋汚染の懸念から点検、補修の負荷は急増し、世界的な対策が求められた。

国内では、日本造船研究協会SR242研究部会“原油タンカーの新型コロージョン挙動の研究”(1999～2002)で世界初の本格調査が実施され、新たな事実関係と多くの知見がもたらされたが、材料開発の基礎となる孔食機構についてはマクロセル形成を前提とする種々の仮説が提示されるに留まった⁹⁾。この様な中、当社は、独自に腐食機構の解明に取り組み、ピット内が局部的に高NaClの強酸(pH0.85)環境となることで、鋼材が著しく速い速度で腐食することを初めて見出した。この機構解明に基づき、ピット内再現腐食試験を考案し、実船で補修不要となるクライテリア(耐食目標値)を設定するなど、基盤技術の視点での開発に基づき、新規な原油タンカー底板用耐食鋼NSGP[®]-1(Nippon Steel Green Protect-1)を開発した⁷⁾。

3. ステンレス鋼及びチタンの耐食研究を支える基盤技術

次にステンレス鋼およびチタンの耐食基盤技術について述べる。前述の低合金耐食鋼と異なりステンレス鋼およびチタンはその表面に形成される数nmの厚みの不動態皮膜によって優れた耐食性を示すことは良く知られている。しかしながら最先端の表面解析機器を用いても水溶液中で形成される不動態皮膜の構造、組成は必ずしも明確になっていない。このことは耐食性の観点から不動態皮膜に求められる性質が必ずしも明確になっていないことを意味する。

ステンレス鋼は工学的には耐食材料として約100年近い歴史があり、使用環境に応じて各種のステンレス鋼が開発されている⁸⁾。Cl⁻を含む環境でのステンレス鋼の耐局部腐食性(孔食およびすきま腐食)を向上させるにはCrと共にMoおよびN添加が有効であることは良く知られている。MoあるいはNによる耐食性向上機構は不動態皮膜の耐食性向上によるものか局部腐食溶液内に溶出したイオン種によるものかは(たとえば、MoO₄²⁻、NH₄⁺等)、いまだに議論となっており結論に至っていない。

新日本製鐵では、先端的X線源である放射光と新たな電気化学反応セルを組み合わせた独自の研究により、世界で初めて局部腐食内のMoの存在状態の検出に成功し³⁾、重合したモリブデートによる新たな耐食性向上機構を提唱し

た。ステンレス鋼の耐食合金設計においては、孔食、すきま腐食の寿命推定技術を開発することが工学的に極めて重要である。孔食、すきま腐食は、ステンレス鋼表面に局部的に腐食が進行するアノード部分とその周囲のカソード部分とが分離して存在している状況であり、その進展速度に各種の因子が影響を与えるため寿命推定は極めて難しい技術課題である。これに対して当社では、10年にも及ぶ長期の暴露試験結果を基に極値統計解析を用いて各種のステンレス鋼の最大孔食深さの進展則を求め、更に本解析結果に基づき実験室的な孔食の促進試験法を開発し、大気腐食環境におけるステンレス鋼の最大孔食深さの寿命推定法を開発した⁹⁾。

本技術によりステンレス鋼の大気腐食の支配因子である海洋からの飛来海塩粒子量に応じたステンレス鋼の材料選定が可能となった。一方、すきま腐食の寿命予測では、当社は電気化学測定法を駆使することによって、発生までの潜伏段階と成長段階に分けてすきま腐食寿命を推定する技術基盤を構築した^{10,11)}。すなわち、すきま腐食発生原理に基づくすきま腐食発生時間推定法の開発やすきま腐食成長性を明確化し、穴あき寿命推定技術を体系化した。本技術に基づいて、主として食品製造プラントや海水淡水化プラントの長期耐久寿命に応じた最適ステンレス鋼を提案している。

チタンはCl⁻に対する耐食性がステンレス鋼と比較して格段に優れていることは良く知られている。また、比重の小さい金属であることからメンテナンスフリーの建材として屋根、壁等に純チタン板が1990年代から本格的に適用され始めた。当初、チタン建材に腐食問題が発生するとは全く考えられていなかったが、90年代後半になってチタン表面が鉄のさび色に変わるいわゆる変色が問題となった。変色はチタン表面の酸化膜が成長し(数十nm)、光の干渉作用で生じたもので、屋根としての防食機能には何等問題はない。しかしながら、チタン建材には防食と共に意匠性が求められており、さび色に変色するチタン板は建材としての商品価値を大きく損なうものであった。かかる課題に対して当社はチタンの変色が酸性雨によって表層TiCが酸化チタン層に変化することによって発生することを初めて解明し、変色しにくいチタン建材を開発した¹²⁾。本開発を支えた基盤技術は最先端の表面分析技術と変色機構解明に基づいて開発した、曝露10年で発生する変色を僅か1週間で再現する変色促進試験法の開発である。

4. まとめ

以上述べた耐食研究開発を支える基盤技術は、これまで当社が蓄積した膨大、広範囲にわたる防食知識、技術を体系的に構築して、伝承、発展させるための不可欠要素である。特に、循環型社会、地球環境の保護等の観点から耐食材料には、超長期耐久性、更なる省合金化が求められて

いる。それには、腐食現象解析を通じた腐食機構の解明、合金元素添加による耐食性向上機構の解明が不可欠であり、耐食分野の基盤技術の更なる追求が極めて重要である。

参考文献

- 1) 紀平寛, 伊藤叡, 溝口茂, 村田朋美, 宇佐見明: 材料と環境. 49 (1), 30 (2000)
- 2) 宇佐見明, 紀平寛, 楠隆: 新日鉄技報. (377), 19 (2002)
- 3) Kimura, M. et al.: Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Edited by Waseda, Y., Suzuki, S., Springer, 2006, p.245
- 4) Barkley, J. F. et al.: Bureau of Mines Rept. of Investigation. No.4996, 1953
- 5) 宇佐見明, 奥島基裕, 坂本俊治, 西村哲, 楠隆, 児島一浩: 新日鉄技報. (380), 21 (2004)
- 6) 日本造船研究協会: 第242研究部会研究概要総括書. 2002. 3
- 7) Imai, S. et al.: ISST2007, Development of New Anti-corrosion Steel for COTs of Crude Oil Carrier. Osaka Japan, Sep. 2007
- 8) 例えば 長谷川正義: ステンレス鋼便覧. 3版. 東京, 日刊工業新聞社, 1995
- 9) 武藤泉, 佐藤栄次, 伊藤叡: 材料と環境. 42 (11), 714 (1993)
- 10) 松橋亮, 加藤謙治, 金子道郎: 材料と環境. 56 (2), 55 (2007)
- 11) 松橋亮, 松岡和己, 金子道郎: 材料と環境. 56 (2), 62 (2007)
- 12) 金子道郎, 高橋一浩, 林 照彦, 武藤 泉, 徳野清則, 木村欽一: 鉄と鋼. 89, 23 (2003)



金子道郎 Michio KANEKO
鉄鋼研究所 厚板・鋼管・形鋼研究部
主幹研究員 工博
千葉県富津市新富 20-1 ☎ 293-8511

執筆協力



松橋 亮 Ryo MATSUHASHI
鉄鋼研究所 厚板・鋼管・形鋼研究部
主任研究員 工博



長澤 慎 Makoto NAGASAWA
鉄鋼研究所 厚板・鋼管・形鋼研究部
主任研究員



伊藤 実 Minoru ITO
鉄鋼研究所 厚板・鋼管・形鋼研究部
主任研究員